



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 53 534 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 53 534.8
㉔ Anmeldetag: 3. 12. 97
㉕ Offenlegungstag: 10. 6. 99

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 G 69/44
C 08 G 63/685
C 08 L 77/12
C 08 K 13/00
C 08 J 5/00
C 08 J 5/18

DE 197 53 534 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Timmermann, Ralf, Dipl.-Chem. Dr., 47800 Krefeld,
DE; Schulz-Schlitte, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr.,
40764 Langenfeld, DE; Voigt, Michael, Dipl.-Chem.
Dr., 47239 Duisburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Schnell kristallisierende, biologisch abbaubare Polyesteramide
- ⑤⑦ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind schnell kristallisierende, kompostierbare thermoplastisch verarbeitbare hochmolekulare Copolymere, die verteilt aliphatische Ester- und aliphatische Amidstrukturen enthalten, wobei oligomere Diole als Alkoholkomponente mit eingebaut sind.

DE 197 53 534 A 1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind schnell kristallisierende, kompostierbare thermoplastisch verarbeitbare hochmolekulare Copolymere, die verteilt aliphatische Ester- und aliphatische Amidstrukturen enthalten, wobei oligomere Diole als Alkoholkomponente mit eingebaut sind.

Bekannt ist, daß aliphatische Polyester sehr gut biologisch abbaubar sind. Allerdings sind es niedrigschmelzende (50 bis 70°C) Wachse ohne ausreichende mechanische Eigenschaften.

Dagegen sind technische Polyamide (z. B. PA 6 und 66) Materialien, die sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen, aber überhaupt nicht biologisch abbaubar sind (S. Huang, Biodegradation in Comprehensive Polymer Science, Vol. 6, chap. 21, Pergamon Press Oxford 1989).

Polyesteramid-copolymere sind prinzipiell bekannt (Polyesters in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd Ed. Wiley and Sons New York, Vol. 12 p. 59/60).

EP-A 641 817 beschreibt kompostierbare Polyesteramide aus monomeren Diolen, Dicarbonsäuren und amidbildenden Komponenten.

Es wurde nun gefunden, daß schnell kristallisierende Polyesteramide mit Estergehalten zwischen 20 und 80 Gew.-% durch den zusätzlichen Einbau von oligomeren Diolen sowohl gute mechanische Eigenschaften als auch vollständige biologische Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit aufweisen.

Es war überraschend, daß leichter kristallisierende Polyesteramide durch den Einbau von oligomeren Diolen auf Basis Polyethylenglykol, Polypropylenglykol bzw. Polytetrahydrofuran bzw. Mischungen daraus, herstellbar sind, bekannt ist, daß durch den Einbau geringer Mengen eines zusätzlichen Monomeren der Aufbau des Polymeren noch unregelmäßiger ist und damit die Kristallisation des Materials erschwert sein sollte.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind thermoplastisch verarbeitbare Polyesteramide, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Gewichtsanteil der Esterstrukturen 20 bis 80 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Amidstrukturen 80 bis 20 Gew.-% beträgt, wobei die Alkoholkomponente aus monomeren und oligomeren Diolen besteht.

Die erfindungsgemäßen Copolymere haben ein mittleres Molekulargewicht (M_w ermittelt nach Gelchromatographie in m-Kresol gegen Standard Polystyrol) von 10 000 bis 300 000, vorzugsweise 20 000 bis 150 000.

Die erfindungsgemäßen Polyesteramide haben im allgemeinen Schmelzpunkte von mindestens 75°C.

Der Gehalt an oligomerem Diol bezogen auf den Gesamtgehalt der Alkoholkomponente beträgt 0,5 bis 60, vorzugsweise 5 bis 45, besonders bevorzugt 10 bis 40 Mol-%.

Die erfindungsgemäßen Polyesteramide sind aufgebaut aus Monomeren ausgewählt aus den folgenden Gruppen Oligomere Polyole auf Basis Ethylenglykol, Propylenglykol, Tetrahydrofuran oder Copolymere daraus mit Molekulargewichten (Gewichtsmittel) zwischen 100 und 1000, und/oder monomere Diole, vorzugsweise C₂-C₁₂-Alkyl-Diole, insbesondere C₂-C₆-Alkyl-Diole, wie beispielsweise Ethylenglykol, Butandiol, Hexandiol usw.

und/oder Dicarbonsäure, vorzugsweise C₂-C₁₂-, besonders bevorzugt C₂-C₆-Alkyl-Dicarbonsäure, z. B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure u. a. auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl-Ester usw.)

und/oder Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise C₂-C₁₂-Alkylhydroxycarbonsäuren und Lactone wie Caprolacton u. a. und/oder Aminoalkohole, vorzugsweise Aminoalkohole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, z. B. Ethano-

lamin, Propanolamin usw.

und/oder cyclische Lactame, vorzugsweise mit 5 bis 12, besonders bevorzugt mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen im Ring, z. B. ε-Caprolactam oder Laurinlactam usw.

5 und/oder ω-Aminocarbonsäuren, vorzugsweise mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, z. B. Aminocapronsäure usw.

und/oder Mischungen (1 : 1 Salze) aus Dicarbonsäuren, vorzugsweise C₂-C₁₂-Alkyl-Dicarbonsäuren z. B. Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Alkyldiaminen mit vorzugsweise C₄- bis C₁₂-, besonders bevorzugt C₄-C₆-Kohlenstoffatomen, z. B. Hexamethyldiamin, Diaminobutan usw. enthalten.

Ebenso können sowohl hydroxyl- oder säureterminierte Polyester mit Molekulargewichten (Gewichtsmittel) zwischen 300 und 10 000 als esterbildende Komponente eingesetzt werden.

Die Synthese kann sowohl nach der "Polyamidmethode" durch stöchiometrisches Mischen der Ausgangskomponenten gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser und anschließendem Entfernen von Wasser aus dem Reaktionsgemisch als auch nach der "Polyestermethode" durch Zugabe eines Überschusses an Diol mit Veresterung der Säuregruppen und nachfolgender Umesterung bzw. Umamidierung dieser Ester erfolgen. In diesem zweiten Fall wird neben Wasser auch der Überschuß an Glykol wieder abdestilliert.

Bevorzugt werden bei der Synthese Caprolactam, oligomeres Diol, Dicarbonsäure und monomeres Diol in der gewünschten Stöchiometrie gemischt.

Die erfindungsgemäßen Polyesteramide können weiterhin 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% an Verzweigern enthalten. Diese Verzweiger können z. B. trifunktionelle Alkohole wie Trimethylolpropan oder Glycerin, tetrafunktionelle Alkohole wie Pentaerythrit, trifunktionelle Carbonsäuren wie Citronensäure sein. Die Verzweiger erhöhen die Schmelzviskosität der erfindungsgemäßen Polyesteramide soweit, daß Extrusionsblasformen mit diesen Polymeren möglich werden. Der biologische Abbau dieser Materialien wird dadurch nicht behindert.

Die Polykondensation kann weiterhin durch den Einsatz von bekannten Katalysatoren beschleunigt werden. Sowohl Verbindungen, die die Polyamidsynthese beschleunigen als auch Katalysatoren für die Veresterung wie auch Kombinationen aus den beiden sind zur Beschleunigung der Polykondensation möglich.

Die Katalysatoren dürfen die Kompostierbarkeit allerdings nicht beeinflussen.

Die erfindungsgemäßen Polyesteramide können weiterhin 1 bis 90, vorzugsweise 10 bis 60, insbesondere 15 bis 50 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge) Stärke enthalten.

Als Stärke wird beispielsweise die in WO 96/31 561 beschriebene Stärke eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen kompostierbaren thermoplastisch verarbeitbaren Polyesteramide können gegebenenfalls mit üblichen Additiven wie beispielsweise Weichmachern, Schlagzähmodifikatoren, Flammenschutzmitteln, Hydrophobierungsmitteln, Nukleierungsmitteln und/oder anderen Mitteln ausgerüstet werden, wobei bei den kompostierbaren Materialien darauf zu achten ist, daß die Kompostierbarkeit nicht beeinträchtigt wird.

Die erfindungsgemäßen thermoplastisch verarbeitbaren Polyesteramide können alleine oder mit den genannten Additiven versetzt, mit üblichen Füllstoffen gefüllt werden, wobei bei den kompostierbaren Materialien auch hierbei darauf zu achten ist, daß die Kompostierbarkeit durch diese Zusätze nicht beeinträchtigt wird, geeignet ist z. B. Talkum, aber auch Füllstoffe auf Basis von nachwachsenden Roh-

stoffen wie z. B. Stärke, modifizierten Stärken, Cellulose oder modifizierten Cellulosen sind geeignet.

Die erfindungsgemäßen Polyesteramide können auch mit anderen biologisch abbaubaren Polymeren als Blend eingesetzt werden. Dazu zählen z. B. aliphatische Polyester wie Polycaprolacton, aliphatisch-aromatische Polyester aus z. B. Terephthalsäure, Butandiol und Adipinsäure, Polyhydroxybuttersäureester, Copolymere aus Polyhydroxybuttersäure- und Hydroxyvaleriansäureester, Polylactide und Copolymere daraus, Polyesterurethane (z. B. EP-A 593 975).

Die erfindungsgemäßen Copolymeren können beispielsweise zu Folien verarbeitet werden und vorteilhafterweise als kompostierbare Müllbeutel oder Mulchfolien eingesetzt werden. Ebenso können sie beispielsweise in üblicher Weise zu Formkörpern spritzgegossen bzw. extrudiert werden, die nach dem Gebrauch kompostiert werden können. Eine Verwendung als Fasermaterial ist ebenfalls möglich.

Die erfindungsgemäße Eigenschaft der biologischen Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit wird wie folgt definiert: Die zu testenden Polymere werden in einem Flüssigmedium nach ASTM G22 (Zusammensetzung Tabelle 1) mit einer Mischung von Mikroorganismen aus Gartenkompost unter Schwenken (220 upm) und Luftzutritt bei 37°C inkubiert. Hierzu wird ca. 1 g des Polymeren in mehreren cm²-großen Stücken in 250 ml Nährsalzlösung beimpft. Aus der Kompostsuspension werden vorher grobe Teile über ein Feinsieb abgetrennt. Der Trockensubstanz (TS)-Gehalt der Animpfmengung beträgt dann ca. 50 mg. Als Kontrolle zur Messung des abiotischen Gewichtsverlustes der Polymerprobe wird ein Ansatz mit HgCl₂ (500 mg/l) versetzt. Weitere Kontrollansätze enthalten Cellulose (4 g/l, Typ DP 500, Fa. Wolff Walsrode) zur Überprüfung des Wachstums mit einem natürlichen Substrat bzw. werden ohne Zusatz einer C-Quelle zur Bestimmung des Hintergrundwachstums und der TS-Abnahme des Inokulums angesetzt.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Nährsalzlösung nach ASTM G22

KH ₂ PO ₄	0,7 g
K ₂ HPO ₄	0,7 g
MgSO ₄ 7H ₂ O	0,7 g
NH ₄ NO ₃	1,0 g
NaCl	0,005 g
FeSO ₄ 7H ₂ O	0,002 g
ZnSO ₄ 7H ₂ O	0,002 g
MnSO ₄ H ₂ O	0,001 g
H ₂ O dest.	1000 ml

Zur Bestimmung des TS-Gehaltes der wasserunlöslichen Anteile (Polymer bzw. Polymerreste, Biomasse und Inokulum) wird der gesamte Inhalt eines Kolbens abzentrifugiert, einmal in 0,05 M Phosphatpuffer gewaschen und der unlösliche Rest bei 80°C mindestens 48 h getrocknet. In Parallelkolben wird die Biomasse und das reine Inokulum bestimmt. Durch Subtraktion dieser Meßgrößen kann der Anteil der Polymerreste errechnet werden.

Zur Messung der Biomasse wird ebenfalls der gesamte Inhalt eines Kolbens aufgearbeitet. Hierzu wird die Modifizierung der Adenosintriphosphat (ATP)-Bestimmung der Firma Lumac-3M verwendet. 10 Minuten nach der Zugabe des Reaktivreagenzes (Lumac) werden 2,5 ml einer 33%igen Teurabutylammoniumhydroxidlösung zugegeben. Dies führt zu einer vollständigen ATP-Freisetzung aus der gesamten Biomasse innerhalb von 30 Sekunden. Nach dieser Zeit kann der ATP-Gehalt nach der üblichen Luciferin/

Luciferase-Reaktion nach Angaben von Lumac bestimmt werden. Zur Korrelation des ATP-Gehaltes mit der Trockensubstanz wird eine 24 h-Kultur von *Kl. planticola* mitgemessen, deren ATP/TS-Verhältnis vorher bestimmt wird.

Als gut kompostierbar im erfindungsgemäßen Sinn werden alle Proben bezeichnet, die unter den obengenannten Bedingungen innerhalb von maximal zwei Wochen ein Biomassewachstum auf dem Polymeren von mindestens 30 mg/l ermöglichen.

Nicht kompostierbar im erfindungsgemäßen Sinn sind Proben, die unter den obengenannten Bedingungen innerhalb von maximal 2 Wochen ein Biomassewachstum von höchstens 15 mg/l ermöglichen.

Beispiele

Die Polymere der Beispiele sind alle biologisch abbaubar.

Beispiel 1

246,6 g Caprolactam, 29,5 g 1,4-Butandiol, 78,4 g Polyethylenglykol (PEG 200, Fa. BASF, Ludwigshafen, Deutschland), 2,92 g Trimethylolpropan werden mit Titan-tetraisopropylat als Katalysator unter Stickstoff auf 250°C erwärmt. Bei nachlassender Destillationsgeschwindigkeit wird langsam Wasserstrahlvakuum, anschließend Ölpumpenvakuum (ca. 1 mbar) angelegt. Es wird bei dieser Temperatur 3 h polykondensiert und abgekühlt.

Man erhält ein hochmolekulares Polymer mit η_{rel} 2,9 (gemessen in 1 gew.-%iger Lösung in m-Kresol bei 25°C). Der Schmelzpunkt beträgt 134°C, die Kristallisationstemperatur 56,2°C (DSC-Messungen).

Beispiel 2

256,6 g Caprolactam, 66,0 g Adipinsäure, 20,4 g 1,4-Butandiol, 108,0 g Polyethylenglykol (PEG 400, Fa. BASF), 3,03 g Trimethylolpropan werden mit Titan-tetraisopropylat als Katalysator unter Stickstoff auf 250°C erwärmt. Bei nachlassender Destillationsgeschwindigkeit wird langsam Wasserstrahlvakuum, anschließend Ölpumpenvakuum (ca. 1 mbar) angelegt. Es wird bei dieser Temperatur 3 h polykondensiert und abgekühlt.

Man erhält ein hochmolekulares Polymer mit η_{rel} 3,0 (1 gew.-%ig in m-Kresol bei 25°C). Der Schmelzpunkt beträgt 155,4°C, die Kristallisationstemperatur 92,9°C (DSC-Messungen).

Beispiel 3

653 g Caprolactam, 253 g Adipinsäure, 156 g 1,4-Butandiol und 1380 g PEG 400 werden in Trimethylolpropan mit Titan-tetraisopropylat als Katalysator unter Stickstoff auf 250°C erwärmt. Bei nachlassender Destillationsgeschwindigkeit wird langsam Wasserstrahlvakuum, anschließend Ölpumpenvakuum (ca. 1 mbar) angelegt. Es wird bei dieser Temperatur 3 h polykondensiert und abgekühlt.

Man erhält ein hochmolekulares Polymer mit η_{rel} 3,0 (1 gew.-%ig in m-Kresol bei 25°C).

Der Schmelzpunkt beträgt 137,3°C, die Kristallisationstemperatur 73,3°C (lt. DSC).

Vergleichsversuch

557 g Caprolactam, 287,8 g Adipinsäure, 221,0 g 1,4-Butandiol und 6,6 g Trimethylolpropan werden mit Titan-tetraisopropylat als Katalysator unter Stickstoff auf 250°C erwärmt. Bei nachlassender Destillationsgeschwindigkeit

wird langsam Wasserstrahlvakuum, anschließend Ölpumpenvakuum (ca. 1 mbar) angelegt. Es wird bei dieser Temperatur 3 h polykondensiert und abgekühlt.

Man erhält ein hochmolekulares Polymer mit η_{rel} 2,8 (1 gew.-%ig in m-Kresol bei 25°C).

Der Schmelzpunkt beträgt 118,7°C, die Kristallisationstemperatur 41,4°C (DSC-Messungen).

Patentansprüche

1. Thermoplastisch verarbeitbare Polyesteramide, die 20 bis 80 Gew.-% Esterstrukturen und 80 bis 20 Gew.-% Amidstrukturen (bezogen auf die Gesamtmenge) enthalten und wobei die Alkoholkomponente aus monomeren und oligomeren Diolen besteht.
2. Polyesteramide gemäß Anspruch 1, wobei der Gehalt an oligomerem Diol bezogen auf den Gesamtgehalt der Alkoholkomponente 0,5 bis 60 Mol-% beträgt.
3. Polyesteramide gemäß Anspruch 2, wobei der Gehalt an oligomerem Diol 5 bis 45 Mol-% beträgt.
4. Polyesteramide gemäß Anspruch 1, wobei die Monomere ausgewählt sind aus:
Oligomere Polyole, C₂-C₁₂-Alkyl-Diole, C₂-C₁₂-Alkyl-Dicarbonsäuren, C₂-C₁₂-Alkylhydroxycarbonsäuren, Aminoalkohole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, cyclische Lactame mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, ω-Aminocarbonsäuren und Mischungen (1 : 1 Salze) aus C₂-C₂-Alkyldicarbonsäuren und C₄-C₁₂-Alkyldiaminen.
5. Polyesteramide gemäß Anspruch 1, die bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, Stärke enthalten.
6. Polyesteramide gemäß Anspruch 1, die bis 60 Gew.-% Zusatzstoffe, ausgewählt aus anorganischen oder organischen Füll- oder Verstärkungstoffen, mineralischen Füllstoffen, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmenten, Farbstoffen, Nukleiermittel, Kristallisationsbeschleuniger oder -verzögerer, Fließhilfsmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammschutzmittel sowie modifizierte bzw. nicht modifizierte Kautschuke enthalten.
7. Verwendung von Polyesteramiden gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von biologisch abbaubaren oder kompostierbaren Formkörpern oder Folien.
8. Formkörper und Folien, hergestellt aus Polyesteramiden gemäß Anspruch 1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65